



**HAL**  
open science

## Réactivité en phase gazeuse des ions $\text{Pb}^{2+}$ envers l'adénine, la thymine, et l'uracile

Sébastien Guillaumont, Jean-Yves Salpin, Jeanine Tortajada

► **To cite this version:**

Sébastien Guillaumont, Jean-Yves Salpin, Jeanine Tortajada. Réactivité en phase gazeuse des ions  $\text{Pb}^{2+}$  envers l'adénine, la thymine, et l'uracile. 19èmes Journées Françaises De Spectrométrie de Masse, 2002, Chaville, France. 2002, Poster. hal-00069104

**HAL Id: hal-00069104**

**<https://hal.science/hal-00069104>**

Submitted on 9 Oct 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

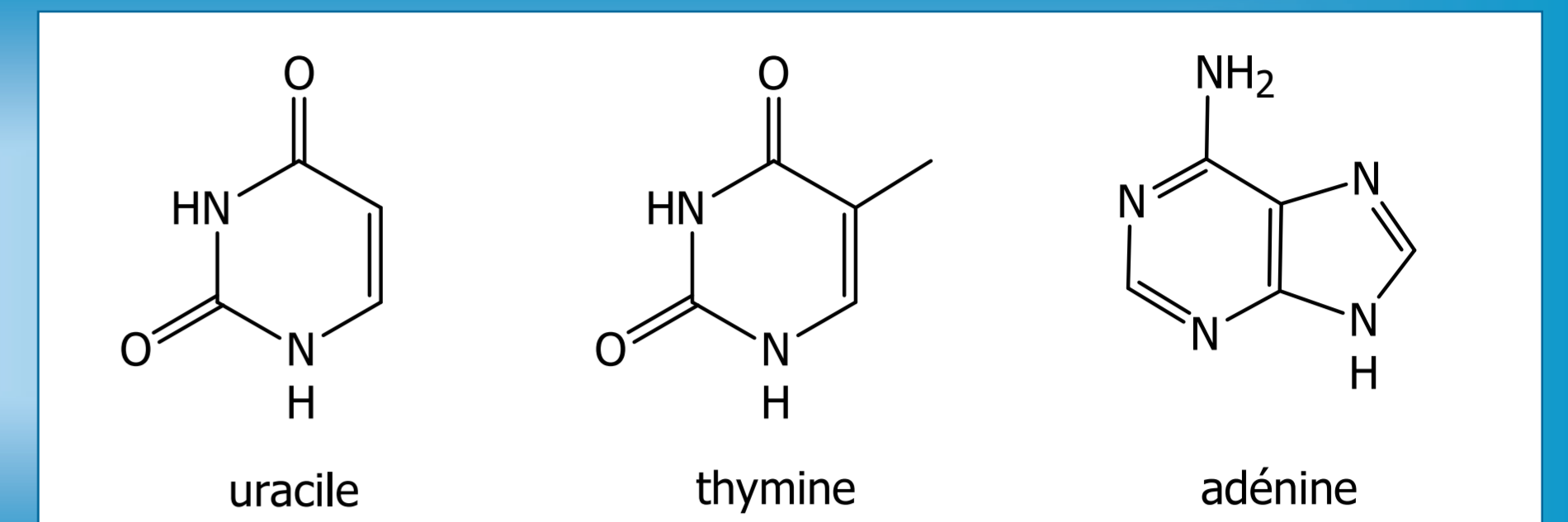
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Réactivité en phase gazeuse des ions $Pb^{2+}$ envers l'adénine, la thymine et l'uracile

Jean-Yves Salpin, Sébastien Guillaumont, Jeanine Tortajada

## Introduction

- De nombreux travaux ont montré qu'en milieu physiologique, les ions  $Pb^{2+}$  jouent un rôle déterminant dans l'activité de certains ribozymes clivant des ARN. De plus, il est récemment apparu que certains ribozymes requièrent la présence de deux cations métalliques.<sup>(1,2)</sup> Il a ainsi été observé qu'en solution, les cations  $Pb^{2+}$  ne présentent pas de réactivité particulière avec l'ADN, alors que ces mêmes cations en présence de cations  $Mg^{2+}$ , provoquent le clivage de l'ARN. Par contre, il y a peu d'informations quant aux mécanismes intimes associés à ces interactions. Dans ce but, nous avons entrepris une étude en vue de mieux comprendre ces mécanismes, en nous intéressant dans un premier temps à la réactivité en phase gazeuse des ions  $Pb^{2+}$  envers trois bases nucléiques : la thymine (T), l'uracile (U), et l'adénine (A).



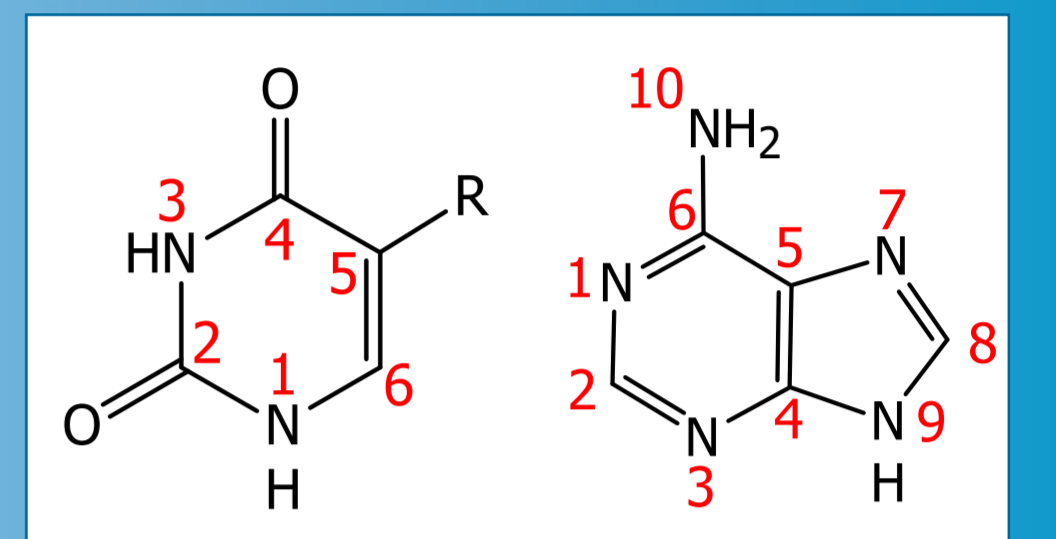
## Méthodologie

### Spectrométrie de masse

- Spectromètre de masse triple-quadrupôle couplé à une source d'ionisation «TurboIonSpray» (Applied Biosystems MDS/SCIEX API2000).
- Etude de solutions  $Pb(NO_3)_2$ /base nucléique ( $5 \cdot 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>/10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>) dans l'eau ou en mélange eau/méthanol (50/50).
- Débit : 5  $\mu$ l/min      Température : 373 K
- Expériences MS/MS : gaz de collision  $N_2$  ( $P \approx 2 \cdot 10^{-5}$  Torr)

### Calculs DFT

- Optimisation des géométries et fréquences vibrationnelles aux niveaux 6-31G(d,p).
- Utilisation du pseudo-potential de Stuttgart pour décrire l'atome de plomb.
- Energies relatives affinées au niveau B3LYP/6-311+G(3df,2p), et données en kJ.mol<sup>-1</sup>.

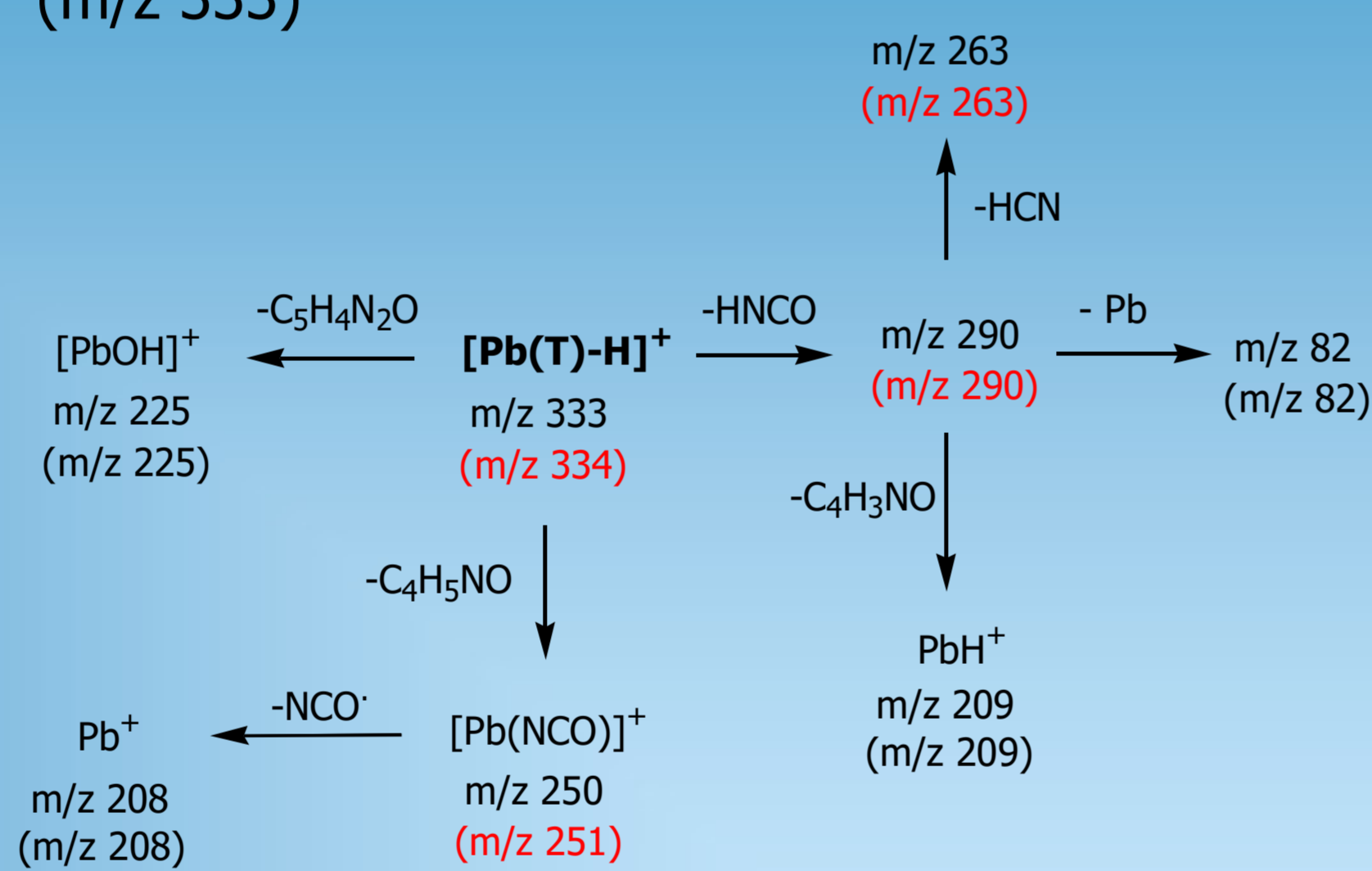
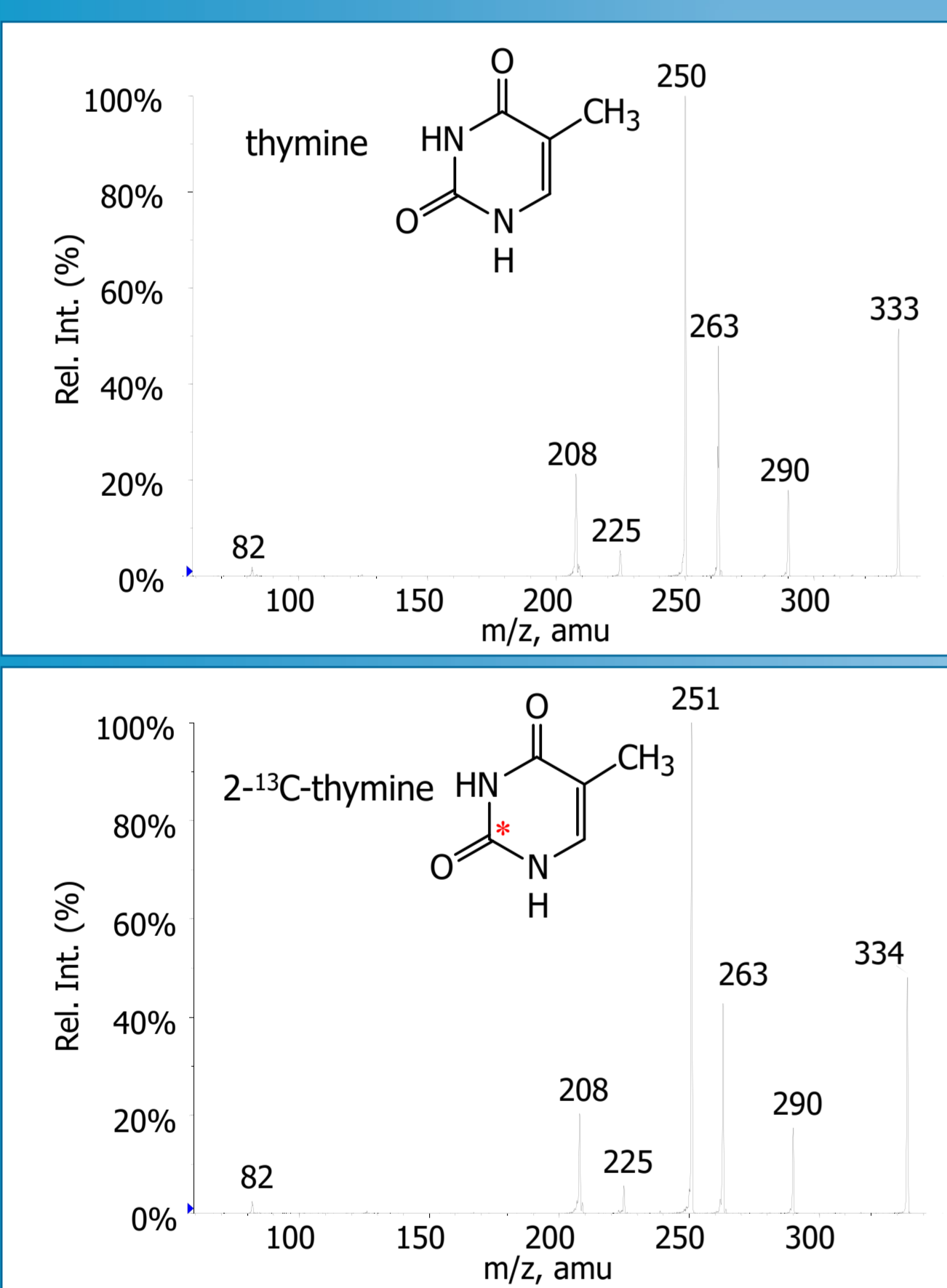


## Résultats

- Formation d'ions de formule générale  $[Pb(B)_n - H]^+$  ( $n=1-3$ ), l'ion le plus intense présentant une seule molécule de base ( $n=1$ ).
- Caractérisation des ions  $[Pb(B) - H]^+$  : expériences MS/MS et calculs quantiques.
- Les résultats obtenus pour la thymine et l'uracile sont en tout point comparables.

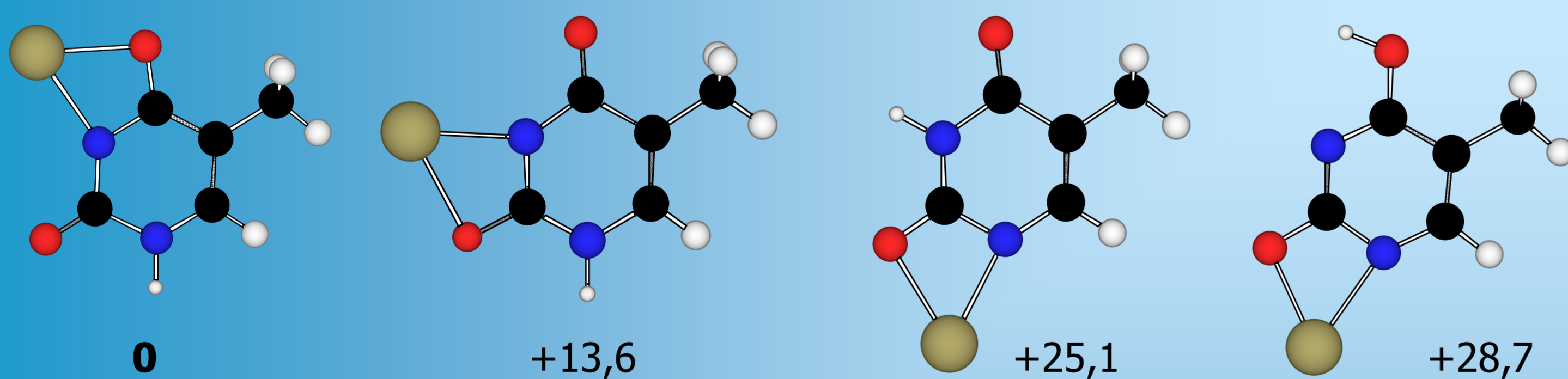
### Bases pyrimidiques : thymine et uracile

- Spectres MS/MS de l'ion  $[Pb(T)-H]^+$  ( $m/z$  333)

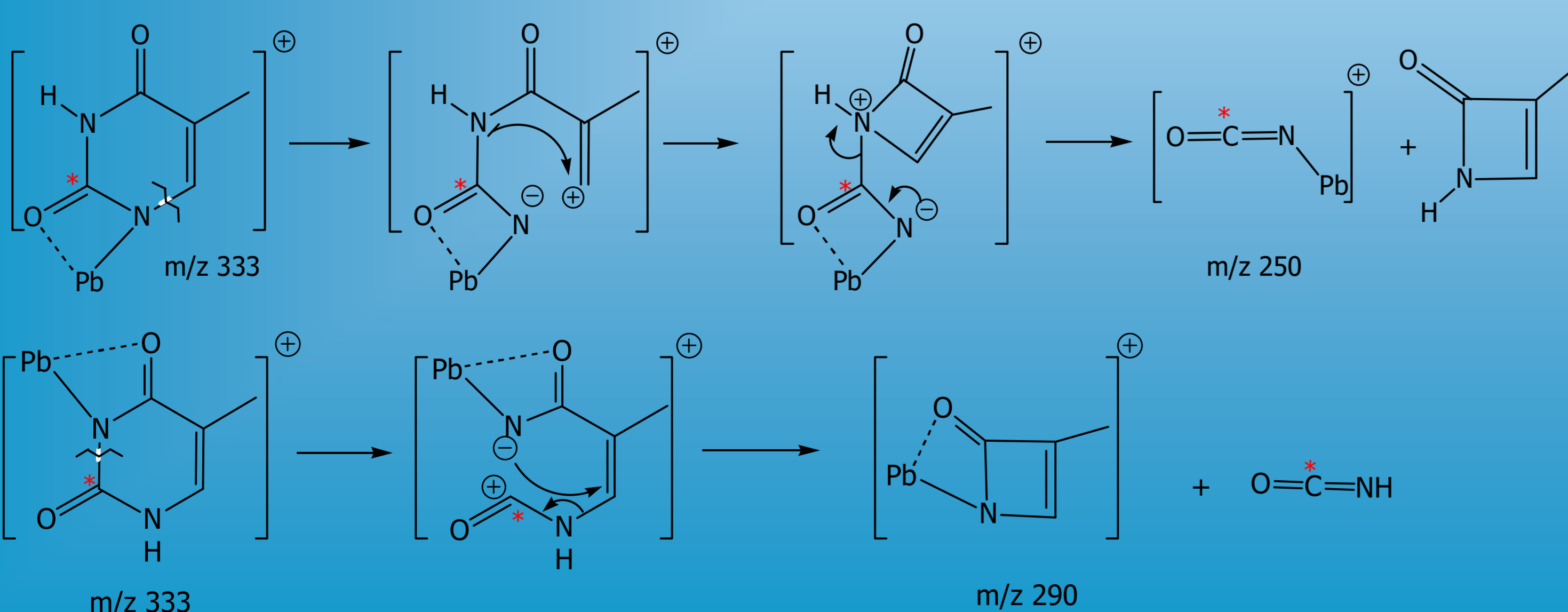


- Les ions  $[Pb(T)-H]^+$  correspondent à un mélange de plusieurs structure.
- L'élimination de HNCO implique spécifiquement le centre C(2).
- L'ion  $[PbNCO]^+$  implique spécifiquement le carbone N°2.

- Calculs quantiques : déprotonation préférentielle du site le moins acide (N3)

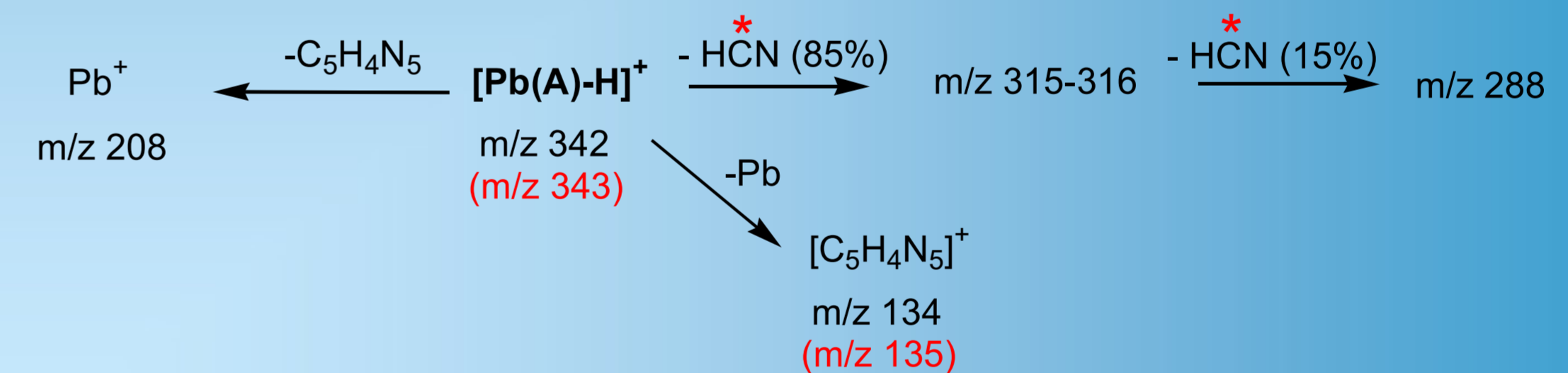
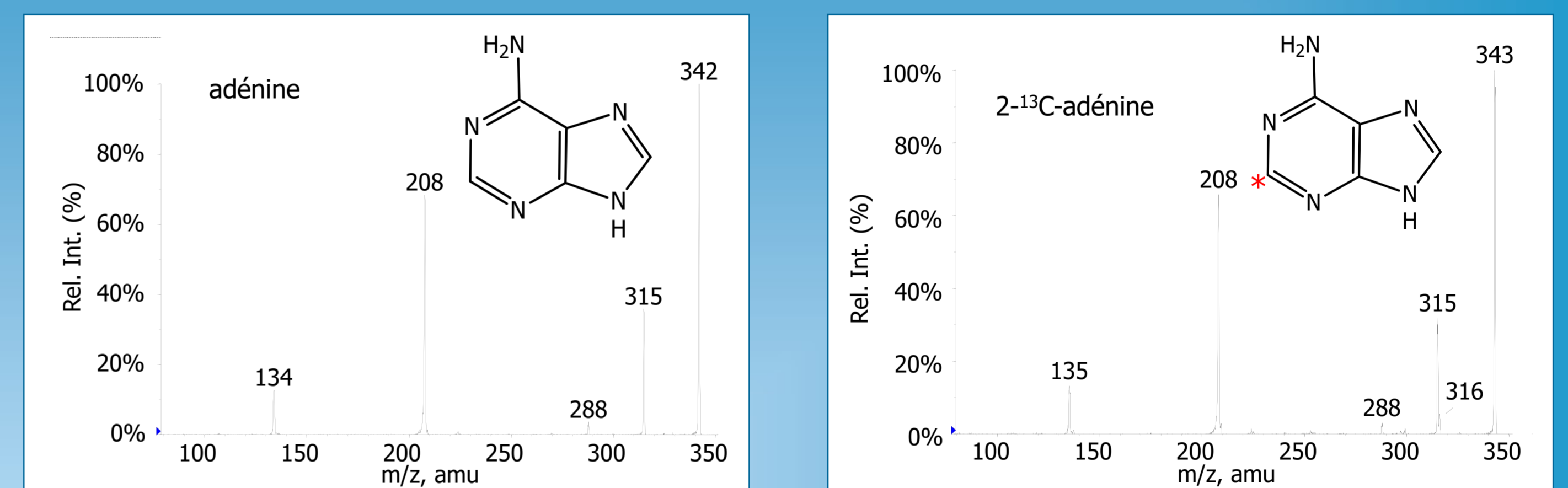


- Mécanismes de fragmentation



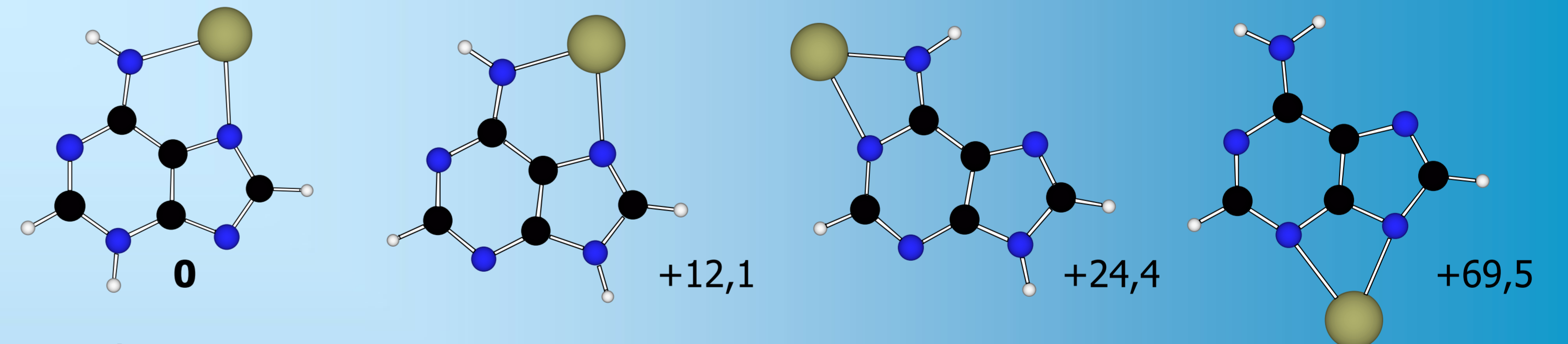
### Base purique : adénine

- Spectres MS/MS de l'ion  $[Pb(A)-H]^+$  ( $m/z$  342)

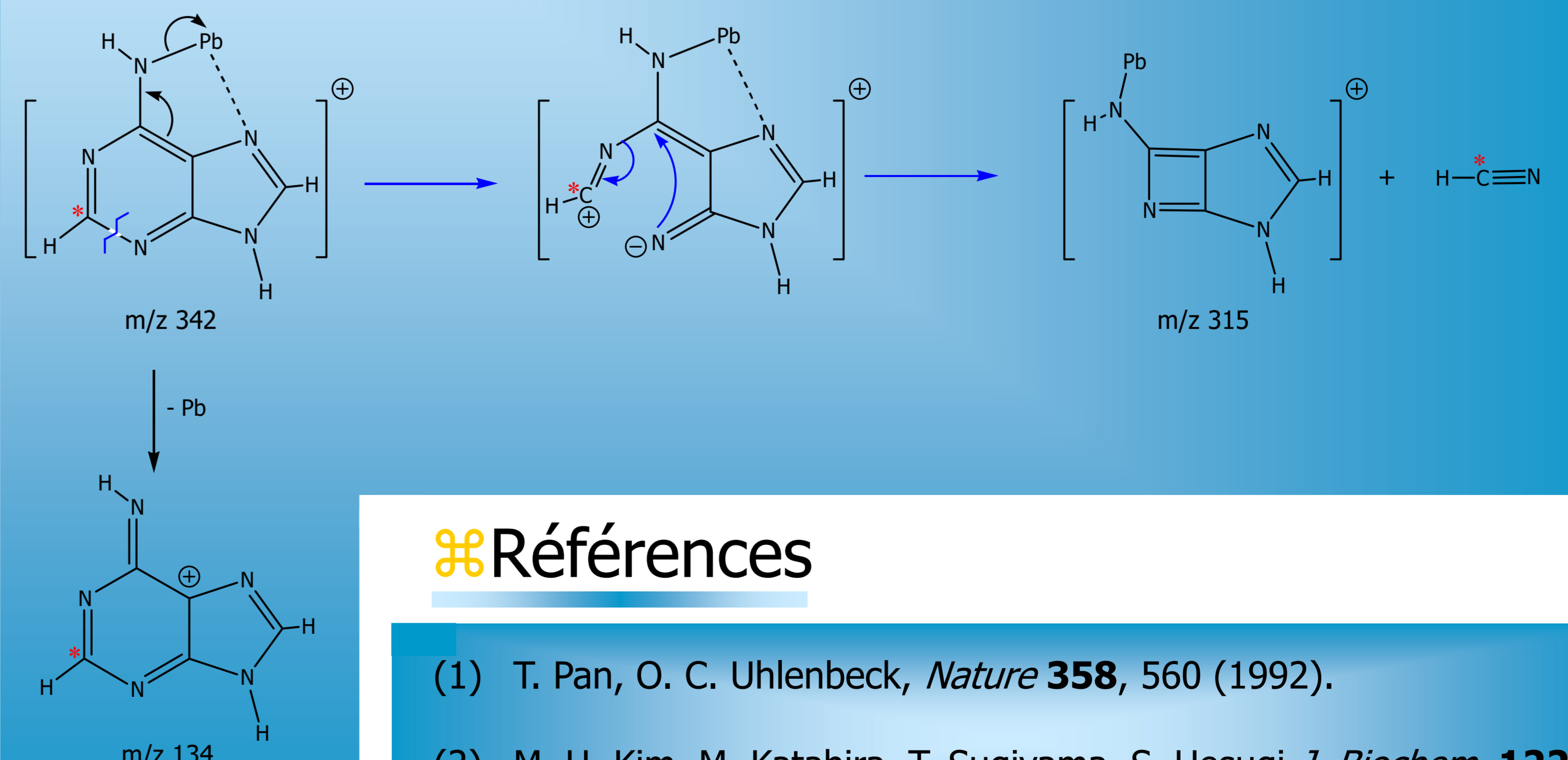


- Les voies de dissociation conduisant à la réduction du plomb sont particulièrement favorables ( $m/z$  134 et 208).

- Calculs quantiques : déprotonation préférentielle du site le moins acide (N10)



- Mécanismes de fragmentation



## Références

- T. Pan, O. C. Uhlenbeck, *Nature* **358**, 560 (1992).
- M. H. Kim, M. Katahira, T. Sugiyama, S. Uesugi *J. Biochem.* **122**, 1062 (1997).